

PAT-NO: JP401215965A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01215965 A  
TITLE: MANUFACTURE OF TIN FILM  
PUBN-DATE: August 29, 1989

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
YAMAKI, HIROKI	
SAKAI, SHIGEKI	
OGATA, KIYOSHI	
ANDO, YASUNORI	

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NISSIN ELECTRIC CO LTDN/A	

APPL-NO: JP63041730  
APPL-DATE: February 23, 1988

INT-CL (IPC): C23C014/06 , C23C014/32

US-CL-CURRENT: 427/530

## ABSTRACT:

PURPOSE: To manufacture a TiN film in which crystal orientation property is controlled and corrosion resistance and denseness characteristic are improved by evaporating Ti metal under high vacuum to vapor-deposit the resulting Ti vapor onto a base material and applying a nitrogen ion beam to the base material with a specific energy.

CONSTITUTION: In a vacuum chamber (not shown in fig.) reduced to high vacuum, Ti metal is heated and evaporated from an evaporation source 2 by means of an electron beam 14 from a filament 13. The resulting Ti vapor 4 is vapor-deposited onto a base material 1. Simultaneously with the above, a nitrogen ion beam 5 from an ion source 3 is applied to the base material 1. At this time, the energy of the nitrogen ion beam 5 is regulated to 10~120eV. Further, it is preferable that the angle of incidence on the base material 1 and the amount of incidence are regulated to about  $90\pm 5^\circ$  and a value satisfying  $Ti/N =$  about 1, respectively. By this method, the TiN film in which (111) plane is vertically oriented with respect to the base material 1 surface and which has superior corrosion resistance and

denseness characteristic can be formed.

COPYRIGHT: (C) 1989, JPO&Japio

PAT-NO: JP401215966A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01215966 A  
TITLE: MANUFACTURE OF HIGH-HARDNESS TIN FILM  
PUBN-DATE: August 29, 1989

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
YAMAKI, HIROKI	
SAKAI, SHIGEKI	
OGATA, KIYOSHI	
ANDO, YASUNORI	

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NISSIN ELECTRIC CO LTDN/A	

APPL-NO: JP63041731  
APPL-DATE: February 23, 1988

INT-CL (IPC): C23C014/06 , C23C014/32

US-CL-CURRENT: 427/530

## ABSTRACT:

PURPOSE: To manufacture a TiN film in which crystal orientation property is controlled and which has high hardness by evaporating Ti metal under high vacuum atmosphere to vapor-deposit the resulting Ti vapor onto the surface of a base material and applying a nitrogen ion beam to the surface of the base material with a specific energy.

CONSTITUTION: In a vacuum chamber (not shown in fig.) reduced to high vacuum, Ti metal is evaporated from an evaporation source 2 and the resulting Ti vapor 4 is vapor-deposited onto the surface of a base material 1. Simultaneously, a nitrogen ion beam 5 from an ion source 3 is applied to the surface of the above base material 1. At this time, the energy of the above nitrogen ion beam 5 is regulated to 200~2000eV. Moreover, the above base material 1 is used as a base material for dies, tools, jigs, etc., and the irradiation direction of the above nitrogen ion beam 5 is regulated so that it is approximately parallel to the direction of action on the surface of the base material 1. By this method, the TiN film in which crystals are oriented in the (200) plane and which has high hardness required of tools, etc., can be formed.

COPYRIGHT: (C) 1989, JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A)

平1-215966

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)8月29日

C 23 C 14/06  
14/328722-4K  
8520-4K

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全7頁)

⑮ 発明の名称 高硬度TiN膜の製造方法

⑯ 特 願 昭63-41731

⑰ 出 願 昭63(1988)2月23日

特許法第30条第1項適用 昭和62年10月17日~20日「第48回応用物理学会学術講演会」において文書をもって発表

⑱ 発 明 者 山 木 宏 樹 京都府京都市右京区梅津高畝町47番地 日新電機株式会社内

⑲ 発 明 者 酒 井 滋 樹 京都府京都市右京区梅津高畝町47番地 日新電機株式会社内

⑳ 発 明 者 緒 方 潔 京都府京都市右京区梅津高畝町47番地 日新電機株式会社内

㉑ 出 願 人 日新電機株式会社 京都府京都市右京区梅津高畝町47番地

㉒ 代 理 人 弁理士 宮井 暎夫  
最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

高硬度TiN膜の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 高真空雰囲気下でTi金属を蒸発させてこのTi金属の膜を基材の表面に形成する蒸着工程と、イオン源から窒素イオンビームを基材表面に照射するイオンビーム照射工程とを併用して、TiN膜を作製する高硬度TiN膜の製造方法において、

前記窒素イオンビームを200~2000eVのエネルギーで前記基材表面に照射すること特徴とする高硬度TiN膜の製造方法。

(2) 前記基材が金型、工具または治具の母材である特許請求の範囲第(1)項記載の高硬度TiN膜の製造方法。

(3) 前記窒素イオンビームの照射方向が前記基材表面に対する作用方向に略平行な方向である特許請求の範囲第(1)項または第(2)項記載の高硬度TiN膜の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

この発明は、I V D法(Ion Vapour Deposition法)を用いる高硬度TiN膜の製造方法に関するものである。

## 〔従来の技術〕

従来より、TiN膜を金属の表面にコーティングすると、金属の硬度が向上することは知られている。

かかるTiN膜の製造にはP V D法やC V D法が使用されており、たとえば、P V D法の一つであるイオンプレーティング法にみられる基板へのバイアス電圧の印加によって行われていた。

## 〔発明が解決しようとする課題〕

TiN膜の特性はその結晶の配向性に関係し、たとえば工具や金型に要求される高い硬度を付与するにはTiN膜の結晶が(200)面に配向しているのが必要である。

しかしながら、従来の基板へのバイアス電圧の印加によるイオンスパッタリング法等では結晶の配向性を制御することができなかったため、得ら

れるTiN膜に充分に高い硬度を付与することができなかった。

したがって、この発明は、結晶の配向性を制御して硬度の高いTiN膜を得ることができる高硬度TiN膜の製造方法を提供することである。

〔課題を解決するための手段〕

この発明の高硬度TiN膜の製造方法は、IVD法を用いたものであって、高真空雰囲気下でTi金属を蒸発させてこのTi金属の膜を基材の表面に形成する蒸着工程と、イオン源から窒素イオンビームを基材表面に照射するイオンビーム照射工程とを併用して、高硬度TiN膜を作製するにあたり、前記窒素イオンビームを200～2000eVのエネルギーで前記基材表面に照射するものである。

ここで、蒸着工程とイオンビーム工程とは同時にまたは交互に行うことができる。

〔作用〕

TiN膜の諸特性には結晶の配向性が大きく影響することから、本発明者らは、この配向性を制御する手段として窒素イオンビームのエネルギーに

着目し、種々研究を重ねた結果、IVD法によって作製されるTiN膜の結晶の配向性とイオンビームのエネルギーとの間に相関があるという新たな知見を得た。

この発明は、かかる知見に基づき、窒素イオンビームの入射エネルギーを200～2000eVの範囲とすることにより、TiN膜の結晶の(200)面を窒素イオンの入射方向に強く配向させ、高硬度TiN膜を得るものである。

ここで、下限を200eVとしたのは、入射エネルギーが200eVより小なるときは、(200)面を配向させることができず、したがって高硬度TiN膜を得ることができないからである。また、上限である2000eVより大なるときは照射される窒素イオンビームによる膜質の低下(欠陥)が生じるためである。

この発明における基材としては、金型、工具、治具等の母材があげられる。これらの母材はいずれもその作用面に高い硬度が要求されるものであるため、前述のようにして得られる高硬度TiN膜

3

をこれらの表面にコーティングすることにより、高硬度金型や高硬度工具等が得られる。

この場合、前記窒素イオンビームの照射方向は、前記金型、工具等の母材の表面への作用方向に略平行な方向であるのが好ましい。作用方向とは金型、工具等を実際に使用する際にこれらに加わる力の方向をいい、最も高い硬度が要求される方向である(通常は面に垂直な方向が作用方向となる)。照射方向をかかると作用方向と略平行にするのは、TiN膜結晶の(200)面は窒素イオンビームの照射方向に配向するためである。したがって、前記母材への作用方向に平行な方向に(200)面が配向されることになり、最も高い硬度が要求される方向と一致させることができる。

〔実施例〕

この発明の一実施例を第1図～第3図に基づいて説明する。第1図はこの実施例で使用したIVD装置を示す説明図であり、図示しない真空チャンバのターゲットホルダに基材1(CZ-Si<100>からなる基板)が取付けられ、またこの

5

4

基材1の下方には電子ビーム加熱式蒸発源2とイオン源3が設けられる。

TiN膜の作製にあたっては、真空チャンバ内を高真空に排気したのち、基材1の表面にTiの真空蒸気と窒素イオンビームの照射とを同時に行う。TiとNの組成比は約0.5～2.5程度、好ましくは約1となるようにする。また、イオンビームの基材1の表面に対する入射角度は約90°となるように設定される。これは、(200)面が窒素イオンの入射方向に配向しかつ通常は垂直方向において高い硬度が要求されるためである。さらに、基材1は加熱または冷却してもよい。

第1図および第2図に示すように、蒸発源2からはチタン蒸気4が蒸発し、イオン源3からは窒素イオンビーム5が発生してそれぞれ基材1の表面に被着してTiN膜6を形成する。

このとき、TiN膜の結晶の配向性を制御するために、イオンビームのエネルギーを100～1000eVの範囲で変化させて成膜を行い、得られたTiN膜の結晶性をX線回折によって評価した。その結果

6

を第3図に示す。第3図はイオンビームのエネルギーが1000eV、2000eVおよび10000eVであるときのX線回折パターンを示したものである。

第3図に示すように、イオンビームのエネルギーが1000eVでは、(111)面の強いピークと(200)面の強いピークとが現れる。これに対して、2000eV、10000eVでは、(200)面からのピーク強度が増加することがわかる。

したがって、ビームエネルギーを2000eVまたは10000eVにして得られるTiN膜は硬度が高くなり、したがって金型、工具、治具等の表面コーティングに好適に使用可能なものとなる。

また、(200)面への強いピーク強度を示すビームエネルギー範囲について詳細に調べた結果、強いピークは2000~20000eVの範囲において認められた。

次に第4図に示すIVD装置を用いてTiN膜の(200)面の配向性と窒素イオンビームの入射角度との関係について行った実験結果を説明する。すなわち、このIVD装置は、イオン源3を基材

7

のピークが現れている。このことから、TiN膜の(200)面は基材1の表面への窒素イオンの入射角度と一致して配向することがわかる。なお、第6図(a)、(b)において、矢印Aは(200)面の向きを示している。

次に窒素イオンの入射角度を基材1の表面に垂直な方向に対してそれぞれ0°、20°および45°とし、前記と同条件で作製した厚さ1.5μmのTiN膜の硬度を調べた。測定はピッカース硬度計により行った。すなわち、基材1の表面に対して荷重10gfで垂直にダイヤモンド圧子を押つけてくぼみを形成し、このくぼみからピッカース硬さ(HV)を測定した。その結果を第7図に示す。同図から、窒素イオンの入射角度が0°のとき、つまり硬度測定時の荷重を加える方向が窒素イオンの入射角度と等しく(200)面の配向性と一致しているときに硬度が最も高く、入射角度が大きくなるほど硬度は小さくなっている。このことから、最も高い硬度はTiN膜の(200)面に垂直に応力が加わるときであることがわかる。

9

1の表面に対してその垂直方向から一定角度θだけ傾斜させ窒素イオンビーム5を入射角度θ(ただし $0 \leq \theta < 45^\circ$ )で基材1の表面に照射するようにしたものである。2はチタン蒸気4を発生させる蒸発源である。

かかるIVD装置を用いて高硬度TiN膜を作製するにあたっては、前記と同様にしてチタン蒸着と窒素イオン照射とを同時に、あるいは交互に行う。このとき、Tiの蒸着速度を1.3Å/秒、窒素イオンエネルギーを1000eV、イオン入射角度θを20°に設定した。この条件で、Si<100>の基材1(基板)の表面に厚さ1.5μmのTiN膜を作製した。

このようにして得られたTiN膜のX線回折を測定した。その結果を第5図に示す。同図において、(a)は第6図(a)に示すような通常の測定方向であるθ=2θではピークが現れないことを示しており、第6図(b)に示すようにX線の入射角度を20°ずらせた(θ=20°)-2θでは第5図の(b)に示すようにTiNの(200)面

8

また、高硬度TiN膜の作製にあたっては、あらかじめ基材1に対してTiの蒸着と同時に窒素イオンビームを高エネルギー(約5~5keV)で照射することにより、基材1とTiN膜との界面にそれらの構成元素同士が混じり合った混合層がつくられる結果、基材1とTiN膜との付着力が向上するという利点がある。

ところで、第8図に示すような上金型6の場合、このものは矢印P方向の応力で加圧されることで下金型7との間で成形品8を押圧成形する。したがって、矢印P方向に硬度が高くなるように、すなわちTiN膜の(200)面が応力の方向に配向するように上金型6の成形面をTiN膜でコーティングする必要がある。

そこで、第9図に示すように、窒素イオン源3からの窒素イオンビームの入射方向を第8図の矢印P方向と略平行になるように設定してTiN膜の作製を行うと、その方向にTiN膜の(200)面が配向し、その方向の硬度を高くすることができる。なお、第9図において、9はTiN膜の形成を

10

遮断するマスクであり、10は上金型6の表面に形成されたTiN膜である。

第10図はこのようにして作製されたTiN膜10を示しており、母材である上金型6の表面に混合層11を介してTiN膜10が被着している。混合層11は前述のように窒素イオンビームの入射エネルギーを増大させて形成したものである。

#### 〔発明の効果〕

この発明によれば、窒素イオンビームの入射エネルギーを200～2000eVの範囲とすることにより、TiN膜の結晶の(200)面を入射方向に強く配向させることができ、その結果硬度が高くなった高硬度TiN膜が得られる。

したがって、TiN膜を被着する基材として高い硬度が要求される金型、工具または治具の母材を用いると、これらの表面硬度が向上し、耐久性の高いものになる。

この場合、前記窒素イオンビームの照射方向を母材の表面への作用方向に略平行な方向とすることにより、この方向に(200)面が配向するこ

とになり、最も高い硬度が要求される方向と一致させることができる。

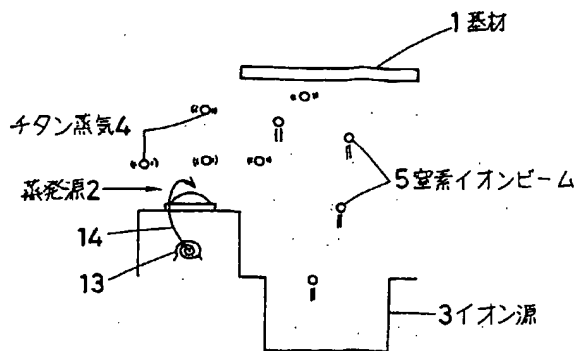
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の一実施例で使用するIVD装置の概略図、第2図は成膜状態を示す説明図、第3図は種々のイオンビームエネルギーでのX線回折パターンを示すグラフ、第4図はこの発明の他の実施例で使用するIVD装置の概略図、第5図は第4図のIVD装置で得られたTiN膜のX線回折パターンのグラフ、第6図はX線の入射角度を示す説明図、第7図はイオン入射角度と硬度との関係を示すグラフ、第8図は成形用金型を示す正面図、第9図は上金型の表面へのTiN膜を被着するIVD装置の概略図、第10図はTiN膜を被着した上金型を示す説明図である。

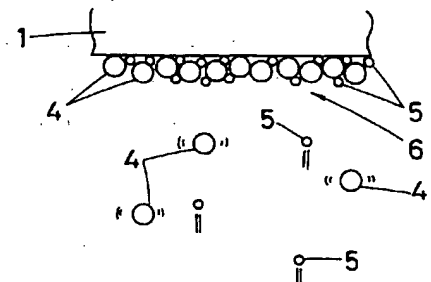
1……基材、2……蒸発源、3……イオン源、6……上金型、10……TiN膜

特許出願人 日新電機株式会社

代理人 弁理士 宮井 啓夫

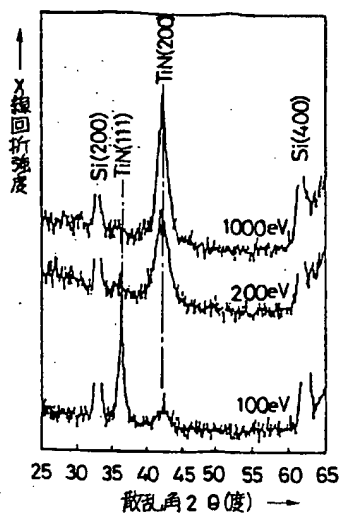


第 1 図

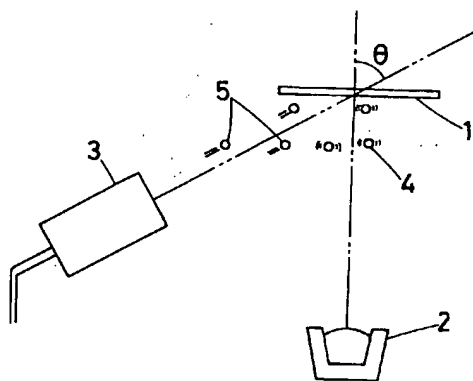


第 2 図

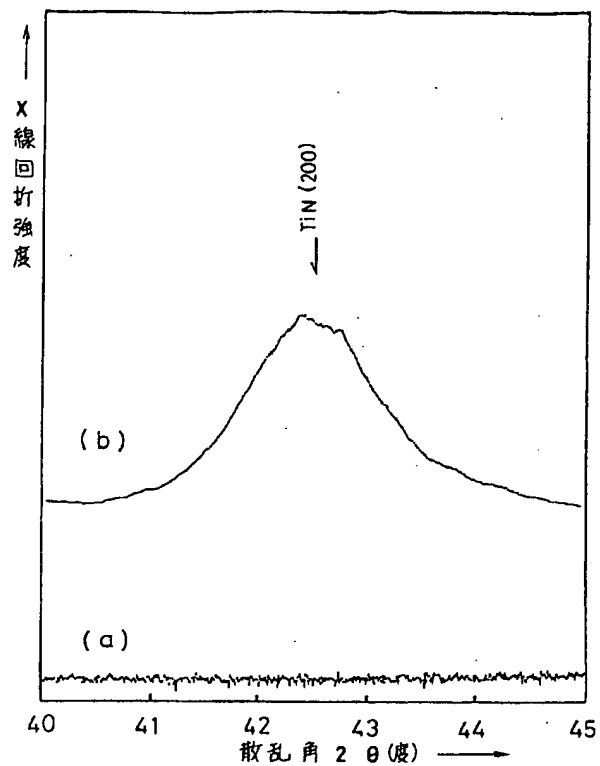




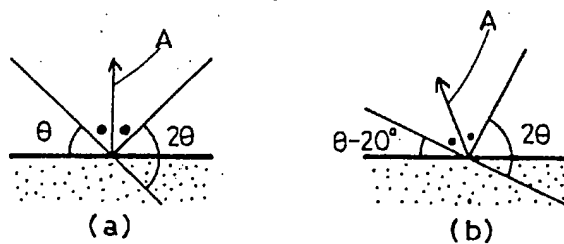
第 3 図



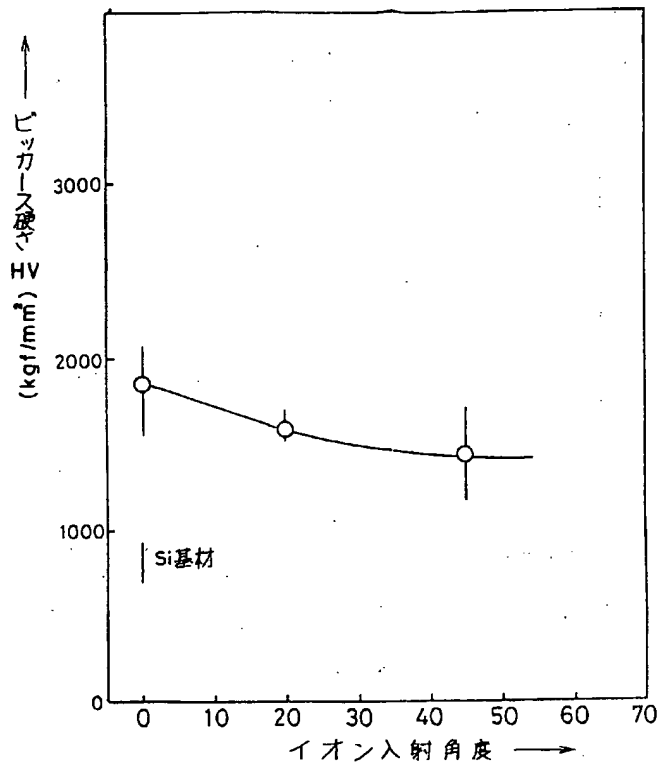
第 4 図



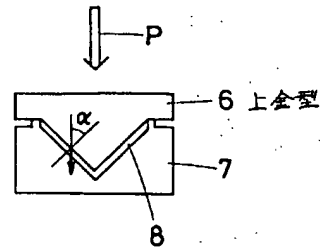
第 5 図



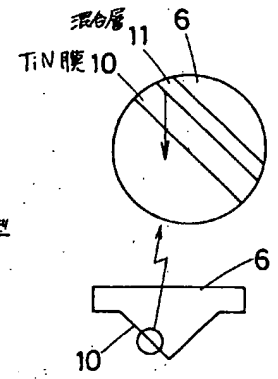
第 6 図



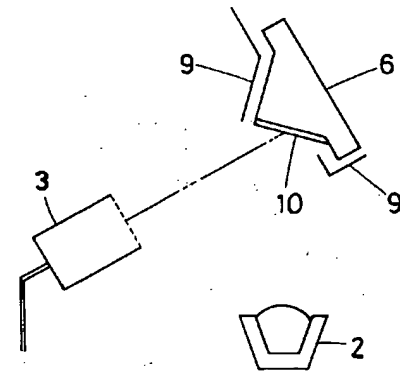
第 7 図



第 8 図



第 10 図



第 9 図

第1頁の続き

⑦発 明 者    安   東            靖   典    京都府京都市右京区梅津高畝町47番地   日新電機株式会社  
内